

Nickel base amorphous alloy

Publication number: CN1354274

Publication date: 2002-06-19

Inventor: ZHAO TIEMIN (CN); YANG MINGCHUAN (CN); XU JIAN (CN)

Applicant: INST METALS CHINESE ACAD SCI (CN)

Classification:

- international: C22C45/04; C22C45/00; (IPC1-7): C22C45/04

- European:

Application number: CN20001023285 20001122

Priority number(s): CN20001023285 20001122

Also published as:



CN1142313C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract of CN1354274

The present invention relates to a nickel base amorphous alloy, its basic components (at.%) are NiA Tib Zrc, here $a=50-70$, $b=1-25$ and $c=100-a-b$. The Ni element can be substituted with one or several elements of Cu, Co, Fe, Sn, MO, Cr, Mn, Nb, W or Pd. Zr can be substituted with one or several elements of Hf, Nb, Ta, Mo, W or Pr. Ti can be substituted with one or several elements of Al, Mg, Sn, Ag, Hf, Nb, Pb, Pr, Sb, Rh, Be, P, B, C or Si. Said alloy possesses good intrinsic amorphous forming capacity and thermal stability. before producing crystallization conversion, said amorphous structure possesses obvious glass-transition so as to form wide supercooling liquid state temp. interval.

~~~~~  
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00123285.1

[43]公开日 2002 年 6 月 19 日

[11]公开号 CN 1354274A

[22]申请日 2000.11.22 [21]申请号 00123285.1  
[71]申请人 中国科学院金属研究所  
地址 110015 辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号  
[72]发明人 赵铁民 杨明川 徐 坚

[74]专利代理机构 沈阳科苑专利代理有限公司  
代理人 张 晨

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 一种镍基非晶态合金

[57]摘要

一种镍基非晶态合金,基本成分(原子百分比,at. %)为 Ni<sub>a</sub>Ti<sub>b</sub>Zr<sub>c</sub>,其中 a=50~70,b=1~25,c=100-a-b。其中的元素 Ni 可由 Cu、Co、Fe、Sn、Mo、Cr、Mn、Nb、W 或 Pd 中一种或多种元素替代,Zr 可由 Hf、Nb、Ta、Mo、W 或 Pr 中任一种或多种元素替代,Ti 可由 Al、Mg、Sn、Ag、Hf、Nb、Pb、Pr、Sb、Rh、Be、P、B、C 或 Si 中任一种或多种元素替代。该合金具有较好的本征非晶形成能力和热稳定性,非晶态结构在发生晶化转变之前具有明显的玻璃转变,形成较宽的过冷液态温度区间。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

---

1、一种镍基非晶态合金，其特征在于基本成分为原子百分比：

Ni 50 ~ 70 Ti 1 ~ 25 Zr 余量。

2、按照权利 1 所述的镍基非晶态合金，其特征在于其中的元素 Ni 部分由 Cu、Co、Fe、Sn、Mo、Cr、Mn、Nb、W 或 Pd 中任一种合金元素或多种合金元素同时替代，替代量为小于合金总量的 30%。

3、按照权利 1 所述的镍基非晶态合金，其特征在于其中的元素中的元素 Zr 部分由 Hf、Nb、Ta、Mo、W 或 Pr 中任一种合金元素或多种合金元素同时替代，替代量为小于合金总量的 15%。

4、按照权利 1 所述的镍基非晶态合金，其特征在于其中的元素中的元素 Ti 部分由 Al、Mg、Sn、Ag、Hf、Nb、Pb、Pr、Sb、Rh 或 Be 中任一种金属，或 P、B、C、Si 中任一种非金属元素，或多种合金元素同时替代，替代量为小于合金总量的 20%。

5、按照权利 1、2、3 或 4 所述的镍基非晶态合金，其特征在于所述的镍基非晶态合金包括粉末、线丝、薄带或块体材料。

6、按照权利 1、2、3 或 4 所述化学成分的镍基非晶态合金，其特征在于通过控制熔体的冷却速度或非晶态合金粉体的固结温度形成含有内生弥散分布纳米颗粒/非晶态合金基体的复合材料或纳米晶块体材料。

7、按照权利 1、2、3 或 4 所述的镍基非晶态合金，其特征在于经过后续处理演变成纳米晶、微晶结构。

# 说明书

---

## 一种镍基非晶态合金

本发明涉及金属材料中的非晶态合金，具有较宽过冷液态温度区间（50℃以上）的新型非晶态镍基合金。

与常规多晶体金属材料相比，非晶态合金（亦称金属玻璃）由于结构的长程无序和没有晶界，因此具有高的强度与韧性、耐腐蚀和抗氧化等特性。一些非晶态合金在发生晶化转变之前具有明显的玻璃转变，表现出较宽的过冷液态温度区间  $\Delta T$ （ $\Delta T$  定义为非晶态连续加热过程中发生晶化的起始温度  $T_x$  与玻璃转变温度  $T_g$  之差值）， $\Delta T$  值的大小已成为衡量非晶态合金本征非晶形成能力与热稳定性的重要判据之一。现已发现，许多可形成非晶态的合金体系具有上述特征， $\Delta T$  值可超过 50℃，甚至超过 100℃，如 Mg-Ln-TM、Ln-Al-TM、Zr-Al-TM、Ti-Zr-TM、Zr-(Ti, Nb, Pd)-Al-TM、Zr-Ti-TM-Be、Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si)、Pd-Cu-Ni-P、(Fe, Co)-(Zr, Hf, Nb, Ta)-B 以及 Ti-Ni-Cu-Sn (Ln = 镧系金属, TM = 过渡族金属)等。这类合金的另一个特点是：在过冷液态温度区间  $\Delta T$  内非晶态合金表现为粘滞流体，具有超塑性，其延伸率甚至可以达到 15,000%。利用这一特性可实现非晶合金的近净形加工，制做成形状复杂的小型零部件。因此，非晶态合金较宽的过冷液态温度区间  $\Delta T$  和在  $\Delta T$  温度范围内较低粘滞系数的特性，不仅为非晶态合金的后续加工成型提供了机会，同时也使由非晶态合金粉末或薄带经粉末冶金技术固结成块体材料易于实现。

通常，镍基非晶态合金具有较好的磁性能、抗腐蚀与氧化性能以及高的强度与耐磨性。尽管已有镍基非晶合金 Ni-M-(P, Si, B, C) (M = Al、Ti、Zr、Cr、Mo、W) 的研究报导，但目前几乎未发现在 Ni 基非晶合金中表现有明显的过冷液态温度区间。最近，日本井上明久 (A.Inoue) 等人研究了 Ni-(Ti, Nb)-P 合金系的非晶形成能力，并采用熔体吸铸工艺获得了直径 2mm 的非晶棒材，但非晶合金的晶化温度较低 (约 350 °C)，过冷液态温度区间也较窄 (约 40 °C)。

本发明的目的在于提供一种镍基非晶态合金，该合金具有较宽过冷液态温度区间。

本发明提供一种镍基非晶态合金，其特征在于基本成分为原子百分比：Ni 50 ~ 70 Ti 1 ~ 25 Zr 余量。

本发明中的元素 Ni 可以由 Cu、Co、Fe、Sn、Mo、Cr、Mn、Nb、W 或 Pd 中任一种合金元素或多种合金元素同时替代，替代量为小于合金总量的 30%；其中的元素 Zr 可以由 Hf、Nb、Ta、Mo、W 或 Pr 中任一种合金元素或多种合金元素同时替代，替代量为小于合金总量的 15%；其中的元素 Ti 可以由 Al、Mg、Sn、Ag、Hf、Nb、Pb、Pr、Sb、Rh 或 Be 中任一种金属，或 P、B、C、Si 中任一种非金属元素，或多种合金元素同时替代，替代量为小于合金总量的 20%。

本发明中所述的镍基非晶态合金包括粉末、线丝、薄带或块体材料。

本发明中所述的镍基非晶态合金，可以通过控制熔体的冷却速度或非晶态合金粉体的固结温度形成含有内生弥散分布纳米颗粒/非晶态合金基体

的复合材料或纳米晶块体材料。

本发明中所述的镍基非晶态合金，可以经过后续处理演变成纳米晶、微晶等结构。

本发明区别于现有非晶态镍基合金的关键在于：合金在发生晶化之前可观察到明显的玻璃转变并具有较宽的过冷液态温度区间  $\Delta T$ （一般在 50 °C 以上，最高可接近 100 °C）。同时，形成非晶态结构的合金具有较高的晶化温度（一般在 550 °C 以上），非晶态镍基合金的热稳定性和工作温度得到明显提高和改善。

本发明通过对不同成分配比的 Ni-Ti-Zr 三元合金非晶形成能力和热稳定性的研究，发现了几种具有较宽过冷液态温度区间（50 °C 以上）的新型非晶态镍基合金，合金的本征非晶形成能力较强，可由一些较普通的方法制备与生产。亦可以此为基础制备出由非晶态镍基合金衍生出来的亚稳态结构的新材料，诸如以非晶态镍基合金作为基体的复合材料和纳米晶镍基合金。

附图 1 为机械合金化 40 小时后形成  $\text{Ni}_x(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{100-x}$  ( $X=10, 20, 33.3, 40, 50, 55, 60, 65, 70, 80, 90$ ) 合金粉末的 X 射线衍射图谱。

附图 2 机械合金化 40 小时后形成的非晶态  $\text{Ni}_x(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{100-x}$  ( $X=33.3, 40, 50, 55, 60, 65, 80$ ) 合金粉末的 DSC 分析结果（加热速率为 40 K/min）。

附图 3 机械合金化 40 小时后形成的非晶态  $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_x\text{Zr}_{40-x}$  ( $X=0, 10, 20, 25, 30, 35, 40$ ) 合金粉末的 DSC 分析结果（加热速率为 40 K/min）。

附图 4 含 Co P 的非晶态 Ni-Ti-Zr 合金的 DSC 分析结果(a)  $\text{Ni}_{76}\text{Ti}_5\text{P}_{19}$  (b)

$\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$  (c)  $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ti}_{17.5}\text{Zr}_{17.5}\text{P}_5$  and (d)  $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{15}\text{P}_{10}$  (加热速率为 40 K/min)。

附图 5 快淬非晶态  $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$  合金条带(a) 与机械合金化非晶态合金粉末(b) 的 DSC 分析结果 (加热速率为 40 K/min)。

附图 6  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_8\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{Zr}_{20}\text{P}_{15}$  非晶态粉末经热压固结成型后获得的非晶合金块体材料 (直径 20mm, 高度 13mm)。

附图 7 采用水冷铜模吸铸工艺获得的直径为 6mm、长度 55mm 的  $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$  块体非晶态合金。

本发明实施例如下:

#### 实施例 1

采用美国制 Spex-8000 型高能量球磨机在高纯氩气 (99.999%) 保护下球磨粒径约 40 微米的 Ni (99.5wt%), Ti (99.6wt%), Zr (99.4wt%) 三元粉末混和物, 球与物料重量比为 8 : 1, 研磨时间为 20 ~ 50 小时, 最终形成成分为  $\text{Ni}_x(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{100-x}$  ( $x=10, 20, 33.3, 40, 50, 55, 60, 65, 70, 80, 90$ ) 的合金粉末, 不同合金的 X 射线衍射谱和热分析 (DSC) 结果分别如图 1 和图 2 所示。结果表明: Ni 含量在  $20 \leq x \leq 80$  的混合粉末经 40 小时机械合金化后可完全形成非晶相, 但仅在  $50 \leq x \leq 65$  的成分范围非晶相存在 50 °C 以上的明显的过冷液态温度区间, 非晶合金过冷液态温度区间的最大值接近 100 °C; 成分范围在  $50 \leq x \leq 65$  的非晶态镍基合金的晶化温度都在 550 °C 以上。三元 Ni-Ti-Zr 合金的玻璃转变温度 ( $T_g$ )、晶化起始温度 ( $T_x$ ) 和过

冷液态温度区域宽度 ( $\Delta T$ ) 列于表 1。

表 1 机械合金化形成三元 Ni-Ti-Zr 非晶态合金的玻璃转变温度 ( $T_g$ )、晶化起始温度 ( $T_x$ ) 和过冷液态温度区间 ( $\Delta T$ ) (DSC 的加热速率为 40 °C/分)

| 合 金                                                    | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $\Delta T$ (°C) |
|--------------------------------------------------------|------------|------------|-----------------|
| Ni <sub>50</sub> Ti <sub>25</sub> Zr <sub>25</sub>     | 482        | 533        | 51              |
| Ni <sub>55</sub> Ti <sub>22.5</sub> Zr <sub>22.5</sub> | 494        | 561        | 67              |
| Ni <sub>60</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>     | 437        | 516        | 79              |
| Ni <sub>65</sub> Ti <sub>17.5</sub> Zr <sub>17.5</sub> | 434        | 484        | 50              |

## 实施例 2

采用美国制 Spex-8000 型高能量球磨机在高纯氩气(99.999%)保护下球磨粒径约 40 微米的 Ni (99.5wt%), Ti (99.6wt%), Zr (99.4wt%) 三元粉末混合物, 球与物料重量比为 8 : 1, 研磨时间为 20 ~ 50 小时, 形成成分为 Ni<sub>60</sub>Ti<sub>x</sub>Zr<sub>40-x</sub> (X = 0, 10, 20, 25, 30, 35, 40) 的合金粉末。Ni<sub>60</sub>Ti<sub>x</sub>Zr<sub>40-x</sub> 合金在 X = 0 ~ 40 的范围内均可形成非晶相, 但仅在 0 ≤ x ≤ 25 的成分范围非晶相存在 50 °C 以上的明显的过冷液态温度区间, 非晶态合金过冷液态温度区间的最大值接近 100 °C, 如图 3 所示, 非晶态镍基合金的晶化温度均在 580 °C 以上。三元 Ni-Ti-Zr 合金的玻璃转变温度 ( $T_g$ )、晶化起始温度 ( $T_x$ ) 和过冷液态温度区域宽度 ( $\Delta T$ ) 列于表 2。

表 2 机械合金化形成的三元 Ni-Ti-Zr 非晶态合金的玻璃转变温度 ( $T_g$ )、



晶化起始温度 ( $T_x$ ) 和过冷液态温度区间 ( $\Delta T$ ) (DSC 的加热速率为 40 °C/分)

| 合 金                                                | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $\Delta T$ (°C) |
|----------------------------------------------------|------------|------------|-----------------|
| Ni <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>                  | 445        | 488        | 43              |
| Ni <sub>60</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>35</sub>  | 442        | 520        | 78              |
| Ni <sub>60</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>30</sub> | 458        | 513        | 55              |
| Ni <sub>60</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>25</sub> | 514        | 564        | 50              |

### 实施例 3

采用美国制 Spex-8000 型高能量球磨机在高纯氩气(99.999%)保护下球磨粒径约 40 微米的 Ni (99.5wt%), Co (99.8wt%), Ti (99.6wt%), Zr (99.4wt%) 及 P (99.999wt%) 的三元或多元粉末混和物, 球与物料的重量比为 8: 1。由合金元素 Co 和 P 部分替代 Ni-Ti-Zr 三元合金中的 Ni Zr 和 Ti, 形成的合金粉末热分析 (DSC) 结果见图 4。图中同时给出了由机械合金化形成的 Ni<sub>76</sub>Ti<sub>5</sub>P<sub>19</sub> (A. Inoue 成分) 非晶态合金粉末的结果以作对比。结果表明: Ni-Ti-Zr 三元合金较 Ni-Ti-P 三元合金有更好的热稳定性 (即较高的晶化温度); 用 Co 部分替代 Ni、用 P 部分替代 Ti 可进一步提高 Ni-Ti-Zr 三元非晶合金的热稳定性。表 3 列出上述非晶态镍基合金的晶化起始温度值( $T_x$ )。

表 3 几种机械合金化非晶态镍基合金的晶化起始温度( $T_x$ )

| 合 金                                   | $T_x$ (°C) |
|---------------------------------------|------------|
| $Ni_{76}Ti_5P_{19}$                   | 348        |
| $Ni_{60}Ti_{20}Zr_{20}$               | 520        |
| $Ni_{30}Co_{30}Ti_{17.5}Zr_{17.5}P_5$ | 552        |
| $Ni_{30}Co_{30}Ti_{15}Zr_{15}P_{10}$  | 566        |

## 实施例 4

以市售工业纯 Ni (99.5wt%), Ti (99.6wt%) 及海绵 Zr (99.4wt%) 起始材料, 按  $Ni_{60}Ti_{20}Zr_{20}$  的原子百分比配置合金 100 克, 在电弧炉中充入高纯度氩气 (99.999%) 反复精炼 4 次获得母合金锭。采用单辊熔体急冷技术在低压高纯氩气氛下喷铸成薄带, 薄带宽 5 毫米, 厚 40 微米。表 4 为熔体快淬的主要控制参数。非晶态合金条带的 DSC 分析结果如图 5 所示。由

表 4 熔体快淬制备  $Ni_{60}Ti_{20}Zr_{20}$  非晶态合金主要技术参数

|         |              |
|---------|--------------|
| 快淬辊轮转速  | 30 m/s       |
| 熔体喷射温度  | 1350 °C      |
| 石英管喷嘴直径 | 0.6 mm       |
| 喷射压力    | +0.5 atm     |
| 炉内压力    | 200 mmHg     |
| 坩埚喷嘴/轮  | 3 mm         |
| 炉内气体    | Ar (99.999%) |

图可见, 急冷形成的  $Ni_{60}Ti_{20}Zr_{20}$  非晶态合金条带晶化温度和过冷液态温

度区间低于实施例 1 中机械合金化方法制备的同种成分合金，但非晶条带的过冷液态区间仍达到 76 °C，晶化温度为 570 °C。

### 实施例 5

采用 WL-1 型国产行星式高能球磨机在高纯氩气(99.999%)保护下球磨粒径约 40 微米 成分配比为  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_8\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{Zr}_{20}\text{P}_{15}$  (原子百分比) 的 Ni (99.5wt%), Co (99.8wt%)、Cr (99.9wt%)、Ti (99.6wt%)、Zr (99.4wt%) 及 P (99.999wt%) 六元粉末混合物 180 克，球与物料的重量比为 15: 1。球磨 40 小时后获得完全非晶相的合金粉末。球磨罐在充有高纯氩气的手套箱中打开（避免暴露空气），将粉末收集后装填于冷压模具中，在室温下以大约 100MPa 的压力下预压成毛坯，致密度好于 70%。将冷压毛坯放入热压模具中，安装与真空热压装置中。装置抽真空至  $5.4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  后，通入氩气，加热至压制温度 480 °C（压制温度控制在非晶态合金的过冷液态温度区域内），施加压力为 2-3 GPa，保温时间约 10 分钟。热压后形成相对密度好于 99 % 的非晶合金块体材料，材料的外观形貌见图 6。

### 实施例 6

以市售高纯 Ni (99.995 wt%)、Ti (99.996 wt%)、Zr (99.95 wt%) 板材或棒材为原料，按  $\text{Ni}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$  的原子百分比配置合金 12 克，在有钛集气的直流电弧熔炼炉中充入高纯氩气（99.999 %）反复精炼 8 次后，采用水冷铜模活塞吸铸方法获得直径 6 毫米、长度 55 毫米的部分非晶相合金棒材图 7。

## 说明书附图

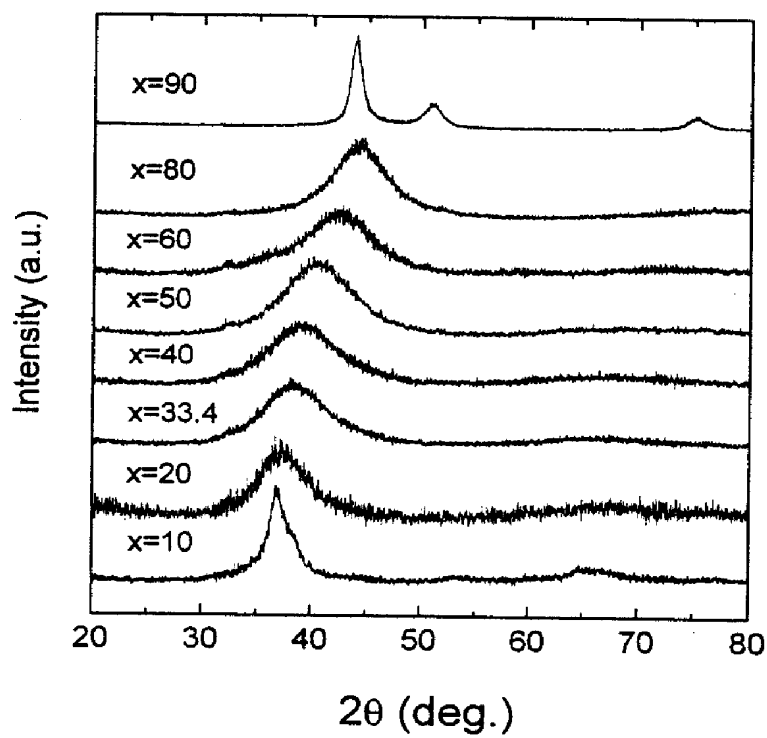


图 1

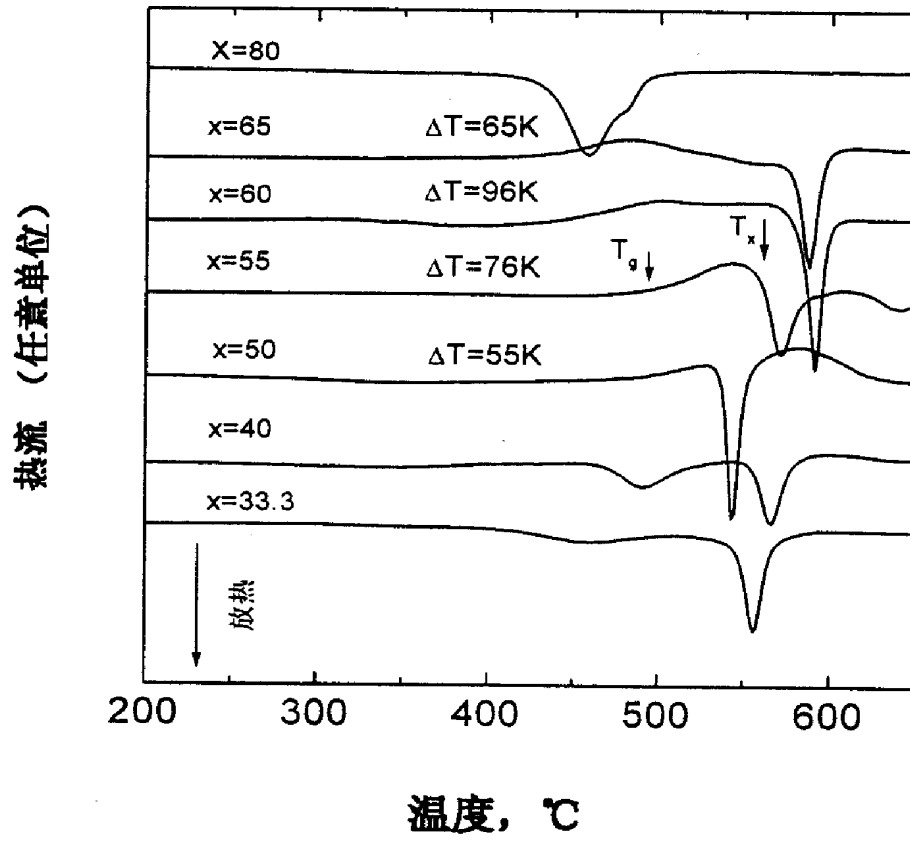


图 2

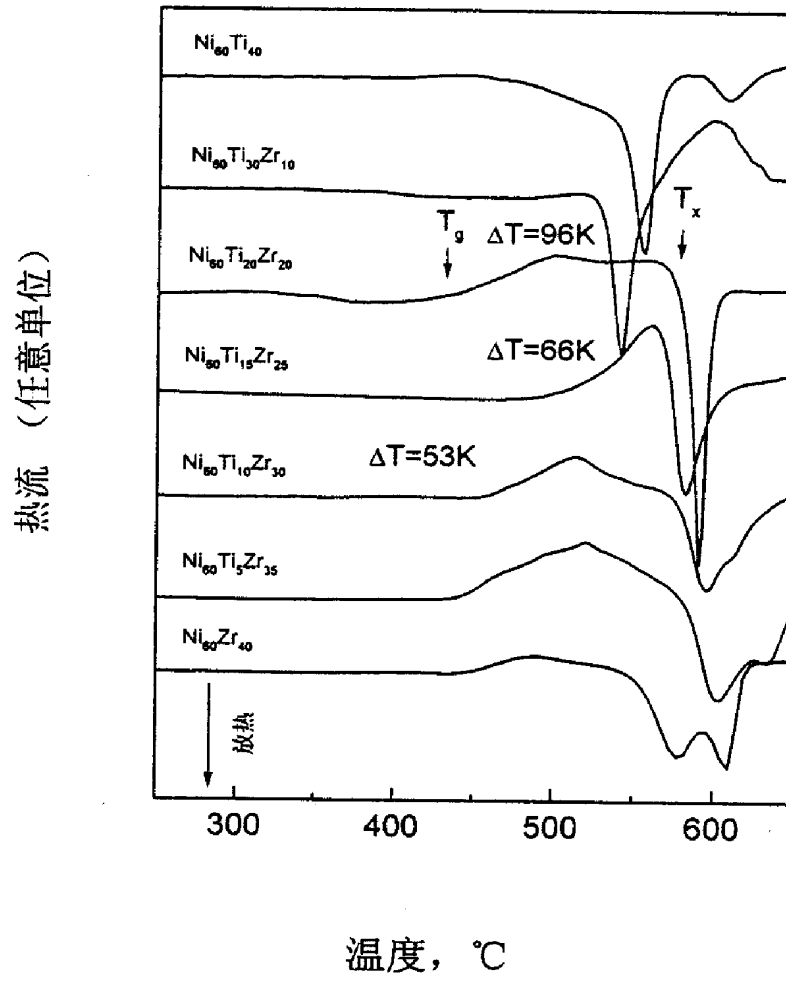


图 3

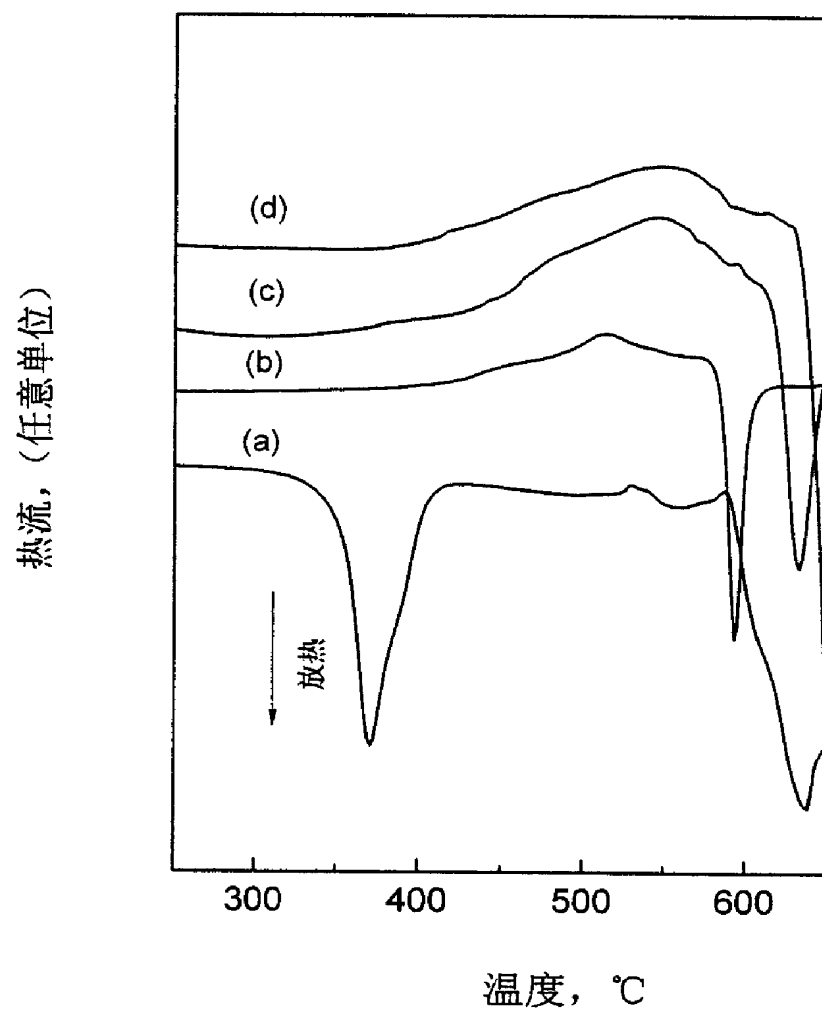


图 4

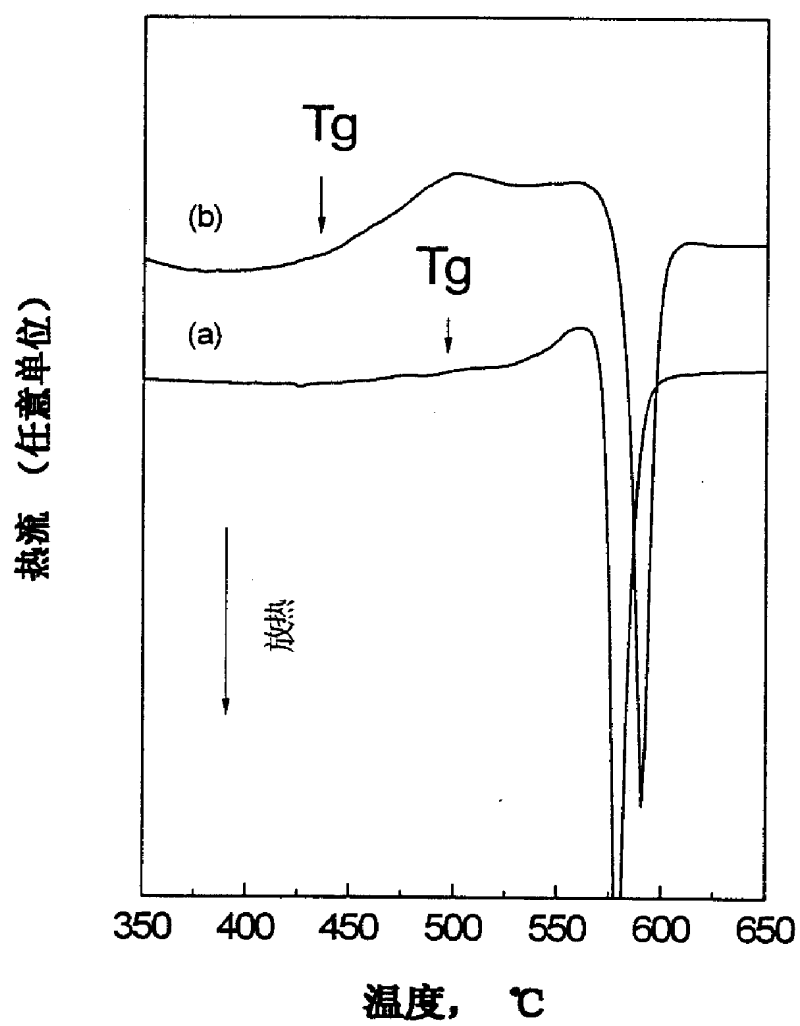


图 5



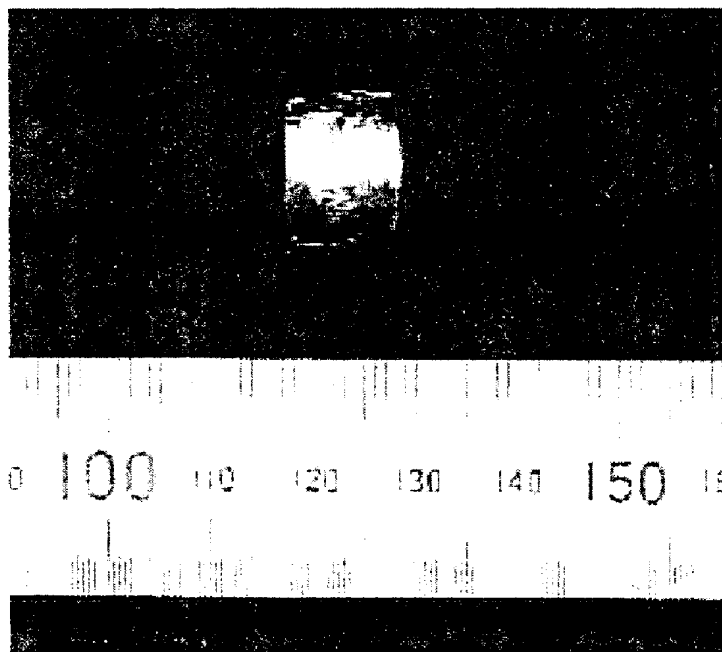


图 6

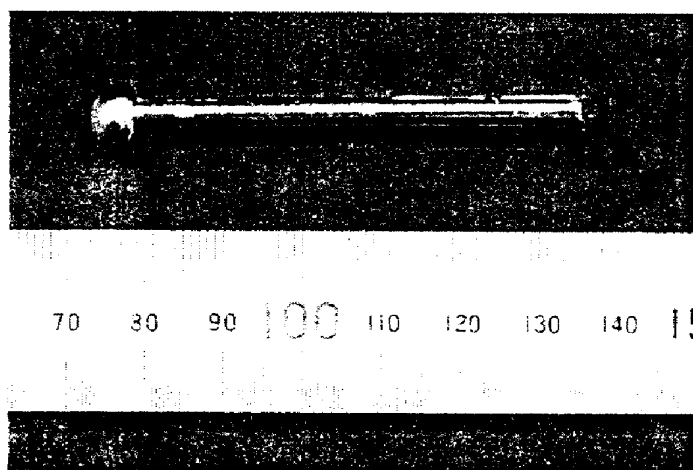


图 7